



AUSLEGESCHRIFT

1 208 291

Deutsche Kl.: 12 a - 5

Nummer: 1 208 291
Aktenzeichen: B 47311 IV c/12 a
Anmeldetag: 31. Dezember 1957
Auslegetag: 5. Januar 1966

(9)

1

Gemische aus verdampfenden organischen Stoffen und schwer oder nicht verdampfenden Begleitstoffen hat man bisher in einem Verdampfer oder in einer Destillationskolonne zerlegt, die dabei erhaltenen Rückstände gesammelt und periodisch hieraus weitere verdampfbare Anteile bei höheren Temperaturen ausgetrieben. Bei dieser Arbeitsweise wird ein verhältnismäßig großer Anteil der zu zerlegenden Stoffe zersetzt. Die Rückstände empfindlicher Stoffe hat man deshalb in Dünnschichtverdampfern aufgearbeitet, um so die Reste der verdampfenden Anteile abzutrennen. Da die in Verdampfern oder in Destillationskolonnen erhaltenen Rückstände oftmals eine große Menge verdampfbarer Anteile enthalten und daher einen hohen Anteil am Gesamtvolumen der Ausgangsstoffe ausmachen, ist es notwendig, mehrere Dünnschichtverdampfer zu verwenden, da die Verdampfungskapazität von Dünnschichtverdampfern bekanntermaßen klein ist.

Es ist vorteilhaft, nach Art der bekannten Zweistufenfraktionierung solche Gemische kontinuierlich destillativ von den Begleitstoffen zu reinigen, indem man die Gemische, gegebenenfalls nach Vorerhitzung, in eine Destillationskolonne einführt, in welcher ein erheblicher Teil der verdampfenden Bestandteile verdampft wird. Der verdampfte Anteil wird am Kopf der Kolonne als gereinigt abgezogen. Der flüssige Anteil (Sumpf) wird dabei im Umlauf erhitzt. Wenigstens die dadurch gebildeten Dämpfe werden oberhalb des Sumpfes in die Destillationskolonne zurückgeführt. Gleichzeitig wird stetig aus einem kleinen Teil der Sumpffraktion in einer zweiten Trennstufe der Rest der verdampfenden Bestandteile abgetrieben. Dieser Rest wird, vorzugsweise nach Kondensation, der Destillationskolonne wieder zugeführt.

Bei bekannten Verfahren dieser Art hat man sich bemüht, von Stufe zu Stufe die Abtrennung der verdampfenden Stoffe möglichst weit zu treiben. Hierbei sind Zersetzungen bzw. Folgereaktionen unvermeidlich, so daß der erfindungsgemäß angestrebte Zweck, den verdampfenden Hauptbestandteil in möglichst reiner Form in möglichst hoher Ausbeute zu erhalten, nicht erreicht wird.

Erfindungsgemäß lassen sich diese Nachteile vermeiden, indem man die Hauptverdampfung in der Destillationskolonne nur so weit treibt, daß in der Sumpffraktion ein Gehalt an schwer oder nicht verdampfenden Bestandteilen von 30 bis 75%, insbesondere von 40 bis 60%, aufrechterhalten wird und dann die Trennung in der zweiten Stufe nicht wie nach dem bekannten Stand der Technik in einer Fraktionierungskolonnen, in der Regel mit Umlaufverdampfer, son-

Kontinuierliches Verfahren zur destillativen Reinigung verdampfender organischer Stoffe von schwer oder nicht verdampfenden Begleitstoffen

Anmelder:
Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Als Erfinder benannt:
Dr. Günter Pöhler, Ludwigshafen/Rhein;
Dipl.-Ing. Hellmut Giehne,
Dr. Anton Wegerich, Limburgerhof (Pfalz);
Dr. Otto Göhre, Heidelberg

2

dern durch Dünnschichtverdampfung vorgenommen wird.

Auf diese Weise wird durch Aufrechterhaltung eines gewissen Mindestgehaltes an verdampfenden Anteilen im Sumpf die thermische Zersetzung weitgehend zurückgedrängt. Die Dünnschichtverdampfung ermöglicht auf schonende Weise die Austreibung des Restes der verdampfenden Stoffe. Der apparative Aufwand für diese Verfahrensstufe ist dabei durch die Vornahme der Hauptverdampfung in der Destillationskolonne auf ein erträgliches Maß zurückgeführt, und die Dünnschichtverdampfung stellt so keinen Engpaß für das Gesamtreinigungsverfahren dar.

Es ist vorteilhaft, bei einer Reinigung von organischen Syntheseprodukten exothermer Reaktionen die frei werdende Wärmemenge oder die Wärme der Reaktionsprodukte solcher Reaktionen durch Wärmeaustausch zur Aufheizung des zu reinigenden Gemisches vor dessen Einführen in die Destillationskolonne zu verwenden. Der Kreislauf zwischen Destillationskolonne und nebengeschaltetem Röhren-erhitzer kann mit Hilfe einer Pumpe betrieben werden.

Man kann zusätzlich in die Destillationskolonne Wasserdampf einführen.

Die im Erhitzer angereicherten Begleitstoffe gelangen über den Sumpf der Kolonne oder unmittelbar in kleinen Anteilen, z. B. 0,5 bis 15%, insbesondere 0,5 bis 5%, bezogen auf das Ausgangsgemisch, in den Dünnschichtverdampfer, der gegebenenfalls bei einem tieferen Druck als die Kolonne betrieben wird.

509 777/380

BEST AVAILABLE COPY

Zweckmäßig läßt man den dem Sumpf entnommenen Teil etwa 10- bis 100mal in der Stunde über den Erhitzer umlaufen.

Als Dünnschichtverdampfer bewährt sich ein Fallstromverdampfer gut, bei dem die zu verdampfende Flüssigkeit von oben nach unten an den beheizten Rohren herunterfließt und die entstandenen Dämpfe nach oben entweichen.

Das Verfahren eignet sich für die Zerlegung von Rohprodukten aus organischen Synthesen, z. B. Chlorierungsprodukten, stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, wie Nitrilen, und Oxydationsprodukten. Auch in der Ölindustrie kann das Verfahren Verwendung finden.

Beispiel

3200 kg Cyclohexanol, das durch Umsetzung von Anilin mit Wasser und Wasserstoff hergestellt und aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wurde und etwa 1% höhersiedende stickstoffhaltige Verbindungen enthält, werden stündlich über die Leitung 1 dem Wärmeaustauscher 2, in dem sie auf 160°C aufgeheizt werden, zugeführt, wobei 70% verdampfen. Das dampfförmig-flüssige Gemisch wird der Destillationskolonne 3, die im mittleren Teil Füllkörper enthält, zugeführt. Aus dem oberen Teil der Kolonne entweichen die Dämpfe über einen Dephlegmator 6 durch die Leitung 10. Am Boden der Kolonne sammelt sich der flüssige Teil des Ausgangsgutes als Sumpf. Etwa 1100 kg dieser Flüssigkeit werden stündlich durch Leitung 7 in den dampfbeheizten Röhren-erhitzer 8 mit 15 m² Heizfläche geleitet, in dem die Flüssigkeit auf 160°C erhitzt wird und teilweise verdampft. Die Dämpfe und der unverdampfte Teil gelangen durch Leitung 9 oberhalb des Flüssigkeits- spiegels in die Kolonne. Im kontinuierlichen Betrieb hat der Sumpf 4 ein konstantes Volumen. Er besteht zu 35% aus den hochsiedenden stickstoffhaltigen Begleitstoffen und zu 65% aus Cyclohexanol. Der Stand des Sumpfes wird durch einen automatischen Regler 16 mit Regulierventil 15 konstant gehalten. Von der Sumpffraktion werden stündlich 100 kg über die Leitungen 7 und 11 in einen Dünnschichtverdampfer 12 geführt, in dem die schwer verdampfenden Begleit- stoffe vom dampfförmigen Cyclohexanol getrennt werden. Die Dämpfe werden durch Leitung 14 ober- halb des Flüssigkeitsspiegels in die Destillationskolonne eingeführt, während durch Leitung 13 stündlich 32 kg nicht verdampfbarer Rückstand abgezogen werden.

Das aus der Kolonne entweichende dampfförmige Cyclohexanol wird in einem Wärmeaustauscher auf 250°C erhitzt und einem beheizten Röhrenofen, dessen Rohre mit geformtem, aus Kupfer und Bimsstein bestehendem Katalysator gefüllt sind, zugeführt. Bei einmaligem Durchgang erhält man 75% Cyclo-

hexanon. Der Katalysator besitzt 4 Monate seine volle Aktivität und wird dann regeneriert.

Läßt man den Dünnschichtverdampfer weg, so ergibt sich, daß bei sonst gleicher Arbeitsweise aus dem Sumpf stündlich 106 kg (mehr als dreimal soviel wie erfindungsgemäß) abgezogen werden müssen, um ebenfalls zu einer Lebensdauer des Dehydrierkatalysators in der Cyclohexanonstufe von 4 Monaten zu kommen. Reduziert man die Mengen des endgültig abgenommenen Rückstandes auf 52 kg stündlich, so weist der Dehydrierungskatalysator in der Cyclohexanonstufe nur noch eine Lebensdauer von einer Woche auf.

Führt man die Sumpffraktion der ersten Kolonne in eine zweite Kolonne gleicher Bauart und führt man die in der zweiten Kolonne erhaltenen Dämpfe in die erste Kolonne zurück, so kann man im Röhren-erhitzer der zweiten Kolonne die Konzentration der schwer und der nicht verdampfenden Begleitstoffe so weit steigern, daß nur 60 kg als endgültiger Rückstand abgezogen werden müssen, ohne daß Stauungen infolge Dickflüssigkeit im Röhrenerhitzer eintreten. Allerdings beträgt die Lebensdauer des Dehydrierkatalysators dann ebenfalls nur 1 Woche.

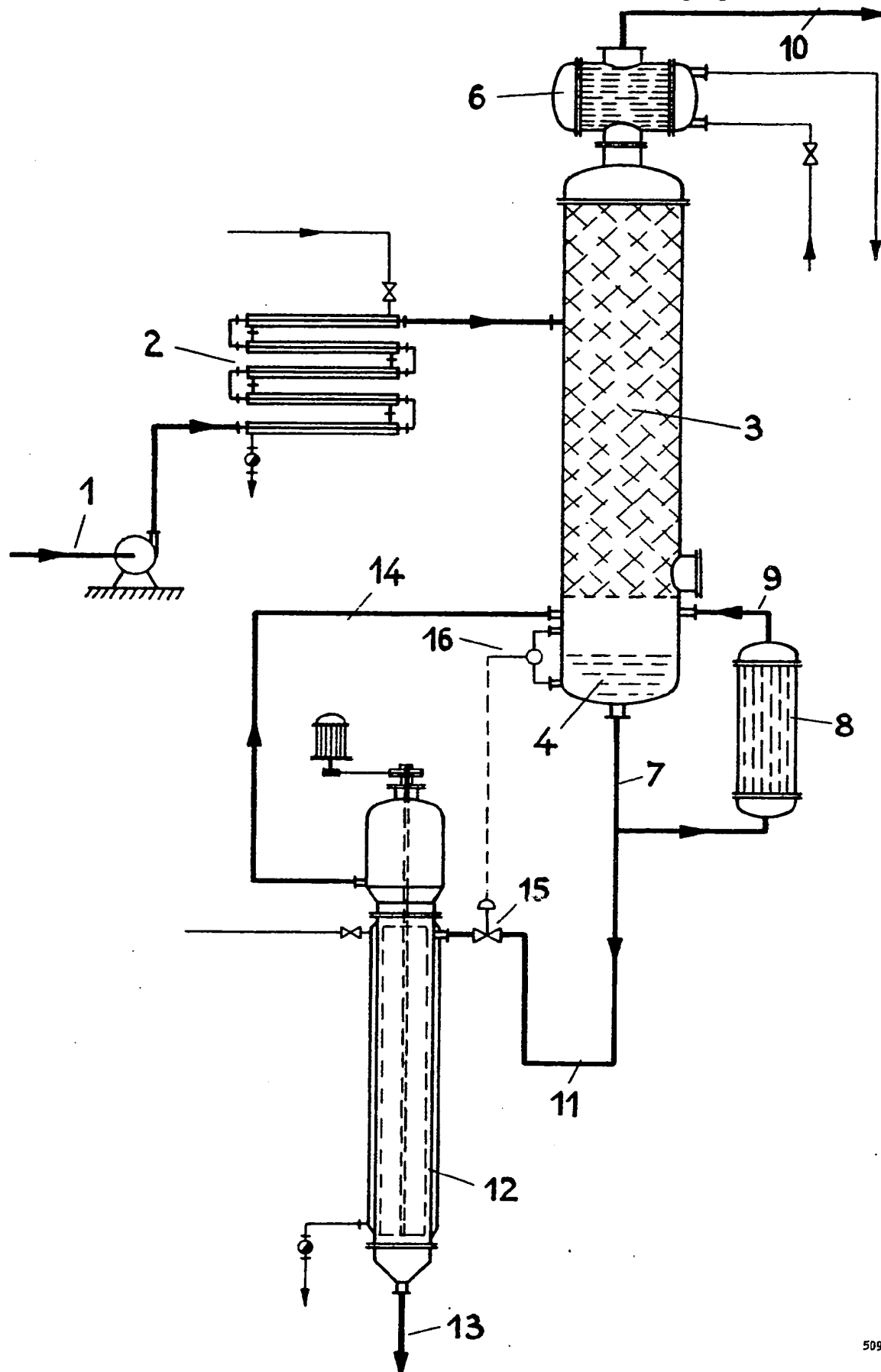
Patentanspruch:

Kontinuierliches Verfahren zur destillativen Reinigung verdampfbarer organischer Stoffe von schwer oder nicht verdampfenden Begleitstoffen durch Hauptverdampfung der verdampfenden Bestandteile des gegebenenfalls vorerhitzten Gemisches in einer Destillationskolonne, aus welcher der verdampfte Anteil am Kopf abgezogen wird, während der flüssige Anteil (Sumpf) im Umlauf erhitzt wird, wobei wenigstens die dadurch gebildeten Dämpfe oberhalb des Sumpfes in die Destillationskolonne zurückgeführt werden und gleichzeitig stetig aus einem Teil der Sumpffraktion in einer zweiten Trennstufe der Rest der verdampfenden Bestandteile abgetrieben und, vorzugsweise nach Kondensation, der Destillationskolonne wieder zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß in der Sumpffraktion ein Gehalt an schwer oder nicht verdampfenden Bestandteilen von 30 bis 75%, insbesondere 40 bis 60%, aufrechterhalten und die Trennung in der zweiten Stufe durch Dünnschichtverdampfung vorgenommen wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 902 005; 851 635; deutsche Auslegeschrift Nr. 1 006 394; französische Patentschrift Nr. 523 445; britische Patentschrift Nr. 787 688; USA.-Patentschrift Nr. 2 795 536.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



509 777/380

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)